

Japanese Examined Patent Number: No. 49-4298

Publication Date: Jan. 31, 1974

Patent Application Number: No. 45-17372

Filing Date: Feb. 28, 1970

Inventor: Yamamoto, Sadao

Inventor: Honda, Seiichiro

Inventor: Nishio, Akira

Applicant: SEKISUI CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(57) CLAIM

1. A method for producing a filler-containing thermoplastic resin composition, comprising the steps of:

preparing an olefin-based resin, particles of a thermoplastic resin other than olefin-based resins, having a softening temperature higher than that of the olefin-based resin, and a powdery filler, the amount of which is 1 to 20 times that of the olefin-based resin in weight;

kneading the olefin-based resin, the thermoplastic resin particles, and the powdery filler at a temperature of the softening temperature of the olefin-based resin or higher but less than the softening temperature of the thermoplastic resin to allow the olefin-based resin, in which the powdery filler is dispersed, to adhere to the surface of the thermoplastic resin particles; and

kneading the thermoplastic resin particles to the surface of which the olefin-based resin, in which the powdery filler is dispersed, is adhered at a temperature lower than the softening temperature of the olefin-based resin to obtain particles of a filler-containing thermoplastic resin composition.

① Int. Cl.

C 08 K 1/00  
C 08 f 29/02  
C 08 f 33/02

② 日本分類

25(1) A 111.1  
25(1) C 111  
25(1) C 311

③ 日本国特許庁

## 特 許 公 報

④ 特 許 出 願 公 告

昭49-4298

⑤ 公 告 昭和49年(1974)1月31日

発明の教 1

(全4頁)

1

⑥ 充填剤を含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法

⑦ 特 願 昭45-17372

⑧ 出 願 昭45(1970)2月28日 5

⑨ 発 明 者 山本貞夫

京都市東山区山科日の岡堤谷町24

同 本多誠一郎

茨木市総持寺1の18の27

同 西尾章

高槻市八丁西町3の19

⑩ 出 願 人 積水化学工業株式会社

大阪市北区絹笠町2

### 発明の詳細な説明

本発明は熱可塑性樹脂組成物に於て、高度に分散配置された無機或いは有機の粉末状充填剤を大量に含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

従来熱可塑性樹脂成形品の剛性、硬度、熱寸法安定性、抗張力、伸張性抑制、耐衝撃性等の機械的特性の向上、或いは艶消し、不透明化、光散乱等の光学的特性の変換や、粘着性防止、染色性、印刷性、書写性、結露防止、表面滑性等の表面特性の改善、或いは帯電防止効果、結晶性調節による透明度の向上、成型性改良等の為に、また得られる成形品の価格低下の為に熱可塑性樹脂組成物中に各種充填剤を混入することが行われている。しかしながら充填剤を熱可塑性樹脂に均一かつ高度に分散させることは種々の困難を伴い、特に多量の充填剤を均一かつ高度に分散させる工業的方法は未だ確立されていない。

従来の方法としては、目的とする成形品の主体となる熱可塑性樹脂(以下ベース樹脂と称す)と相溶性が良い同種もしくは異種の樹脂に充填剤を添加し、ミキシングロールやバンバリーミキサーにかけて高剪断力を加えながら混練分散させるこ

2

とにより充填剤-樹脂マスターを製造し、これをベース樹脂に適宜比率で使用して、ベース樹脂に充填剤を分散させる所謂マスターバッチ法がある。しかしながらこの方法においては、ベース樹脂よりも少量の充填剤しか分散させることはできず、従つてベース樹脂に多量の充填剤を分散せよとする場合は充填剤-樹脂マスターをベース樹脂に対して多量使用しなければならぬ為に生産効率が劣るものであり、又充填剤-樹脂マスターの製造は高度の経験的技術を要し、人為的に左右される因子が大きいから、常に確実に安定かつ均質な充填剤-樹脂マスターを製造することは不可能に近いと云われている。

また別の方法として、充填剤の分散を促進させる分散剤を添加する方法がある。この方法は、主として押出機を用いて各種充填剤をベース樹脂に連続的に混練分散させる場合に有効であるが、ベース樹脂に対して充填剤は少量しか混合し得ず、それ以上に充填剤比率を高めようとすればマスターバッチ法を併用しなければならない。しかもこの方法によれば充填剤が均一に分散せず、充填剤粒子が複数個固まりあつて、ぶつが発生したり、混練むらが生じやすく、更に分散剤として用いられる薬剤が成形品の表面に滲出したりする等の欠点を有するものである。本発明者等は、かゝる実情に鑑み鋭意研究せる結果、熱可塑性樹脂中に比較的多量の充填剤を均一かつ高度に分散し得る方法を提供することを目的とする。

本発明の要旨は、オレフィン系樹脂、或オレフィン系樹脂よりも高い軟化温度を有する、オレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂粒子及び該オレフィン系樹脂の重量の1乃至20倍量の粉末状充填剤を該オレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度にしてかつ該熱可塑性樹脂の軟化温度よりも低い温度で混練し、該熱可塑性樹脂粒子の表面に、粉末状充填剤が分散されているオレフィン系樹脂を付着せしめ、次いで該オレフィン系樹脂の軟化温度よ

3

りも低い温度で混練し、粒状物となすことを特徴とする充填剤を含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法に存する。

本発明におけるオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン樹脂が使用に適する。ポリエチレン系樹脂としては、エチレン単独重合体、エチレンと他の単量体との共重合体であつてエチレンの含有重量が他の共重合成分の含有重量よりも多量であるもの、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-スチレン共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンとアクリル酸のナトリウム、カリウム等の金属塩との共重合体であるエチレン-アクリル酸アイオノマー等が好適である。

またエチレンの単独重合体の任意の位置に他の原子または原子団が置換もしくは付加されてなる、例えば塩素化ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂も使用可能である。

ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体、プロピレンと他の単量体との共重合体であつて、プロピレンの含有重量が他の共重合成分の含有重量よりも多量であるもの、例えばプロピレン-塩化ビニル共重合体、プロピレン-スチレン共重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体、プロピレン-酢酸ビニル共重合体等、プロピレンの単独重合体の任意の位置に他の原子または原子団が置換もしくは付加されてなる、例えば、塩素化ポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂等が好適である。またポリブテン系樹脂としてはブテン-1の単独重合体、ブテン-1とこれと共重合可能な他の単量体との共重合体、ブテン-1の単独重合体の任意の位置に他の原子または原子団が置換もしくは付加されてなるものが好適である。

しかし、工業上利用されることはまれであるが、これら以外のオレフィン系樹脂も使用可能である。

しかしこれらのオレフィン系樹脂は1種もしくは2種以上が選択され使用される。

更に本発明において、該オレフィン系樹脂に添加されるオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂粒子としては、ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタ

4

ジエン共重合樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合樹脂、メチルメタアクリレート-スチレン-ブタジエン共重合樹脂、メチルメタアクリレート-スチレン共重合樹脂等のスチレン系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等の粒子が好適であり、上記2種以上の混合物も使用し得る。しかし該熱可塑性樹脂としては、前記オレフィン系樹脂よりも軟化温度の高いものが使用される。

本発明において、粉末状充填剤としては無機充填剤及び有機充填剤が存し、無機充填剤の例としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミニウム、シリケート、クレー、シリカ、タルク、含水珪酸、無水珪酸、珪藻土、マイカ粉、アスベスト粉及びアスベスト繊維末、炭素粉末、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化マグネシウム、鉛白、酸化アンチモン、石膏、白土、ガラス粉、ガラス繊維末、弁柄、その他金属粉、各種金属塩等が好適であり、また有機充填剤としては、螢光顔料、マイクロプリスタリンセルローズ、木粉、天然繊維、合成繊維、各種熱硬化性樹脂粉末等が好適であり、これらは適宜2種以上混合して使用してもよい。

本発明においては、更に、溶剤、帯電防止剤、分散剤、安定剤等の各種添加剤を添加してもよい。本発明においてオレフィン系樹脂に対する他の熱可塑性樹脂の使用割合は目的に応じて全く任意であり、また粉末状充填剤の使用割合はオレフィン系樹脂の重量の1乃至20倍量である。前記熱可塑性樹脂は粉末状、小粒子状、等の粒子状のものが使用され、オレフィン系樹脂、前記熱可塑性樹脂粒子及び粉末状充填剤はヘンシェルミキサー等の高速攪拌機の充分に混合する。この高速攪拌を行なう前に相互を別々に乾燥するか、あるいは混合した後該オレフィン系樹脂及び前記熱可塑性樹脂の軟化温度よりも低い温度で乾燥するか、あるいはヘンシェルミキサー中で温度を上昇させながら攪拌しつつ乾燥することが、充填剤を均一に分散せうることから充填剤の均一分散に有効であ

り、また乾燥した充填剤を撹拌機等で充分撹拌し充填剤の凝集状態を減少させることも効果的である。

高速撹拌機へのオレフィン系樹脂、前記熱可塑性樹脂及び充填剤の仕込み量は適宜調節されるべきであり、一般に装置の内容積の5〜7割程度の仕込み量が好適である。

上記で得られた混合物は次いで、ミキシングロール、パンバリーミキサー、押出機、更には前記混合工程で用いたヘンシェルミキサー等の高速撹拌装置等の混合装置中に入れ、オレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度にしてかつ該オレフィン系樹脂よりも高い軟化温度を有する該熱可塑性樹脂の軟化温度よりも低い温度に加熱しながら混練する。

この工程における昇温は、撹拌容器のジャケットに蒸気を通したり、電熱ヒーターを使用するが、高速撹拌による摩擦熱の発生を利用することも容易である。

本発明においてオレフィン系樹脂、該オレフィン系樹脂よりも高い軟化温度を有するオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂及び該オレフィン系樹脂の重量の1乃至20倍量の粉末状充填剤とからなる組成物を、該熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度にしてかつ該熱可塑性樹脂の軟化温度よりも低い温度に加熱しながら混練すれば、オレフィン系樹脂が軟化し充填剤はオレフィン系樹脂に混和し分散される。しかして該熱可塑性樹脂は軟化されないの、充填剤が均一に分散され軟化されたオレフィン系樹脂は該熱可塑性樹脂粒子の表面に付着される。

しかしてこの充填剤が均一に分散されたオレフィン系樹脂が付着されている熱可塑性樹脂粒子は、オレフィン系樹脂が軟化された状態では相互にくっつきあっている。次いでこれを該オレフィン系樹脂の軟化温度よりも低い温度に冷却して混練すると、個々の熱可塑性樹脂粒子の表面に、充填剤が均一に分散されたオレフィン系樹脂が層状に付着している粒状物が得られるのである。かくして得られた組成物を用いれば、充填剤比率の高い熱可塑性樹脂成型品をきわめて容易に成型しうる。

本発明充填剤を含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法によれば、オレフィン系樹脂、該オレフィン系樹脂よりも高い軟化温度を有するオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂粒子、及び該オレフ

イン系樹脂の重量の1乃至20倍量の粉末状充填剤を、該オレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度にしてかつ該熱可塑性樹脂の軟化温度よりも低い温度で混練し、該熱可塑性樹脂粒子の表面に、粉末状充填剤が分散されているオレフィン系樹脂を付着せしめ、次いで該オレフィン系樹脂の軟化温度よりも低い温度で混練し粒状物となすことにより、充填剤が分散されているオレフィン系樹脂が前記熱可塑性樹脂粒子の個々の表面に層状に付着されている熱可塑性樹脂組成物が得られる。

本発明は書写、印刷等に通じた熱可塑性樹脂成型物、特にフィルムもしくはシート等を製造する場合の充填剤の混練に有効に応用されるものであり、また電線被覆材、各種建材、人造レンガ、タイル、容器、パイプ、プレート、ブロー製品、電気製品等の部品、キャビネット、着色フィルム、充填剤を多量に含む発泡体等に使用され、物性を改良しうる。

以下に本発明の実施例を示す。実施例中単に部とあるのは全て重量部である。

#### 実施例 1

エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有量25%)	軟化温度64℃	100部
耐衝撃性ポリステレン樹脂		
軟化温度85〜102℃		1000部
酸化チタン		100部
炭酸カルシウム		150部
クレー		150部
帯電防止剤		25部
滑剤		25部

上記成分をヘンシェルミキサーに投入し、5分間低速撹拌して、続いて高速撹拌を行なった。

次いでこれを80℃温度に加熱すると、エチレン-酢酸ビニル共重合体は熔融状態となり、これに酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、帯電防止剤、滑剤が均一に分散された。

更に混練を続行すると酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、帯電防止剤、滑剤が分散されたエチレン-酢酸ビニル共重合体がポリステレン樹脂粒子の表面に付着された。次いでクーリングミキサーに排出し、エチレン-酢酸ビニル共重合体の軟化温度よりも低い温度で混練を続行したが冷却が進むにつれて次第に小塊状となり、最終的にはポリステレン樹脂粒子の表面に、酸化チタン、炭酸

カルシウム、クレー、帯電防止剤、滑剤が分散されたエチレン-酢酸ビニル共重合体、が被覆層となつて付着された、充填剤を含有する熱可塑性樹脂組成物を得た。

#### 実施例 2

エチレン-アクリル酸エチル共重合体

軟化温度60℃ 100部

ポリスチレン樹脂

軟化温度85℃~102℃ 1000部

酸化チタン 70部

カオリン 300部

滑 剤 20部

上記各成分をヘンシェルミキサーに投入し、攪拌した。これを80℃に加熱しながら混練すると、エチレン-アクリル酸エチル共重合体は軟化状態となり、酸化チタン、カオリン、滑剤が分散された。

更に混練を続行すると酸化チタン、カオリン、滑剤が分散されたエチレン-アクリル酸エチル共重合体がポリスチレン樹脂粒子の表面に付着された。次いでクリーニングミキサーに排出し、エチレン-アクリル酸エチルの軟化温度よりも低い温度に冷却しながら混練を続行したが、冷却が進むにつれて次第に小塊状となり、最終的にはポリスチレン樹脂粒子の表面に酸化チタン、カオリン、滑剤が分散されたエチレン-アクリル酸エチル共重

合体が被覆層となつて付着された、充填剤を含有する熱可塑性樹脂組成物が得られた。

#### 特許請求の範囲

- 1 オレフィン系樹脂と、該オレフィン系樹脂よりも高い軟化温度を有する、オレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂粒子、及び該オレフィン系樹脂の重量の1乃至20倍量の粉末状充填剤を、該オレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度にしてかつ該熱可塑性樹脂の軟化温度よりも低い温度で混練し、該熱可塑性樹脂粒子の表面に、粉末状充填剤が分散されているオレフィン系樹脂を付着せしめ、次いで該オレフィン系樹脂の軟化温度よりも低い温度で混練し粒状物となすことを特徴とする充填剤を含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

#### 引用文献

- |     |           |
|-----|-----------|
| 特 公 | 昭30-6484  |
| 特 公 | 昭36-15042 |
| 特 公 | 昭40-24913 |
| 特 公 | 昭46-39473 |
| 特 公 | 昭46-43468 |
| 特 公 | 昭46-43469 |
| 特 公 | 昭46-43470 |
| 特 公 | 昭47-4295  |